

SZEMLE

Foszfátásványok a talajokban

A talajokban lévő foszforvegyületekkel (dinamikájukkal, felvehetőségükkel a növények számára) kapcsolatban hatalmas ismeretanyag halmozódott fel, ugyanakkor a talajokban előforduló foszfátásványokról nem áll sok adat rendelkezésre és az is kevésbé ismert. Az ilyen ismeretek kisebb mennyisége azonban csak viszonylagos a talaj-foszforral foglalkozó anyag nagyságához képest, ezért e szemleanyag szerzője csak azt tűzheti ki célul, hogy a teljesség igénye nélkül, a figyelemfelkeltés szándékával közöljön adatokat a téma néhány vonatkozásához.

Az előforduló foszfátásványok ásványtani sajátosságait nem tárgyalom, ez megtalálható az „Ásványtan” c. tankönyvben (KOCH és SZTRÓKAY, 1967), és elsősorban e munkára támaszkodva közlöm képletüket is a szövegben.

A foszfátásványok stabilitása

A foszfátásványok stabilitását gyakran oldhatósági görbéik alapján értékelik, ezért ebben a fejezetben is lesznek utalások ezeknek az ásványoknak az oldhatóságára.

NRIAGU (1976) összegzése szerint az *aluminium-hidrofoszfátok* között a savanyútól a semleges kémhatású közegig a *wavellit*: $\text{Al}_3[(\text{OH}, \text{F})_3(\text{PO}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, semleges körüli kémhatásnál az *evansit*: $\text{Al}_3[(\text{OH})_6\text{PO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ míg lúgos közegben és kis alumíniumkoncentrációnál az *augelit*: $\text{Al}_2[(\text{OH})_3\text{PO}_4]$ a stabil.

A *kalcium—aluminium—foszfát* rendszerben kis pH-értéknél a *millisit*: $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}_3[(\text{OH}, \text{O})_4(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a stabil ásvány, amely a kémhatás lúgosodásával kis P-koncentrációnál *crandallit*: $\text{CaAl}_3\text{H}[(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2]$ vagy *wavellit*, nagy foszfortartalomnál pedig *montgomeryit*: $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ alakul. Földfelszíni viszonyok között a *crandallit—millisit—wavellit* ásványegyüttes lehet termodinamikailag egyensúlyban, a *crandallit—millisit—montgomeryit* ásványtársulásnál viszont ez kevésbé valószínű, mivel ehhez szélsőséges pH-értékek és foszfátkoncentráció lenne szükséges.

Meszes, kis szervesanyag-tartalmú közegben, ahol a rendszer kémhatását a bikarbonátegysúly szabályozza és a közeg kémhatása a semlegestől a lúgosig változik, a *kalcium-foszfát*, az *apatit* a legstabilabb.

A kalcium- és az alumínium-foszfátok összefüggését tekintve az *apatit* a lúgos, az alumínium-foszfátok a savas kémhatásnál stabilak.

Részletesebb értékelést adott LINDSAY és VLEK (1977), akik azt találták, hogy savanyú talajokban a *variscit*: $\text{Al}[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, majd csökkenő stabilitással a *strengit*: $\text{Fe}^{3+}[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K- és NH_4 -*taranakit*: $\text{H}_6(\text{K}/\text{NH}_4)_3\text{Al}_3(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, míg lúgos kémhatású talajokban a kalcium-foszfátok a tabilak. Ez utóbbiak sorrendje növekvő oldhatóságuk és csökkenő stabilitásuk szerint *fluor-*, *hidroxilapatit*, *β -trikalcium-foszfát*, *oktakalcium-foszfát*, *monetit*: $\text{Ca}[\text{PO}_3\text{OH}]$, és *brushit*: $\text{CaH}[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Az oldhatósági diagramok szerkesztésénél, amelyek alapján a fenti következtetéseket levonták, feltételezték, hogy a Ca-ionaktivitást a kalcit, az Fe^{3+} -ét a $\text{Fe}(\text{OH})_3$, az Al^{3+} -ét a gibbsit, a F^- -ét a fluorit oldhatósága szabja meg; az NH_4^+ -aktivitást 10^{-3} m-nak vették.

A *mangán-foszfátok* közül a MnHPO_4 nagyobb tartományban stabil, mint a *hidroxilapatit* és még szélesebb határok között, mint a *strengit*. LINDSAY (1979) feltételezte, hogy e

rendszerben a Mn-ionok aktivitását a manganit, illetve a piroluzit, valamint a rodokrozit szabja meg.

Az üledékekben és a talajokban gyakoriak az *agyag- és foszfátásvány-társulások*. Az agyagásványok és az apatit (illetve montgomeryit) stabilitását ábrázoló diagramból megállapítható, hogy a gibbsit, illetve az illit, kaolinit és montmorillonit képződése kisebb pH-értékeket és nagyobb alumínium- és kvasavkoncentrációt igényel mint az apatit. A kaolinit—hidroxil-apatit—alumínium-foszfát rendszerben semleges kémhatásnál és kisebb $a_{\text{HPO}_4^{2-}}/a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ ion-aktivitás aránynál a kaolinit a stabil ásvány: nagyobb fosztation-aktivitás esetén savas közegben az alumínium-foszfátok, lúgos kémhatásnál pedig az apatit.

Erős deszilifikációnál, alumíniumban feldúsult (pl. bauxitos) üledékekben alumínium-foszfátok képződhetnek, amelyek közül a wavellit a stabil (NRIAGU, 1976). Ez utóbbi ásvány képződését lateritekben is megfigyelték (PALACHE et al., cit. NRIAGU, 1976).

Az üledékekben és talajokban jelentős mennyiségben fordul elő és gyakori ásvány a kalcit. Amikor a *kalcit—apatit rendszer* stabilitási diagramjain az ionaktivitási szorzat értéke meghaladja a $\frac{(\text{PO}_4^{3-})(\text{OH}^-, \text{F}^-)}{(\text{CO}_3^{2-})}$ egyensúlyi konstansnak megfelelő értékét az apatit, amikor ez

alatt van a kalcit a stabil. A pH-érték csökkenésével az apatit kalcit-hoz viszonyított stabilitása általában nő. A szerves anyag lebomlása és oxidációja csökkenti a pH-értékeket és így növeli az apatit stabilitását. Kalcium-karbonát jelenlétében számolni kell a CO_3 -ionok apatitba épülésének lehetőségével. A fluor karbonátapatit (frankolit) stabilitási mezeje nagyobb mint a fluorapatit. A frankolit erősen sós közegben, a tengervízben stabil; a meleg, redukáló, semlegestől-gyengén savas kémhatású, a normális értéket meghaladó sótartalmú pórúsvíz biztosítja képződéséhez az optimális körülményeket (NATHAN és SASS, 1981).

Az oldhatósági görbék nyilvánvalóan függenek a folyadékfázis *kémhatásától*. A pH-érték növekedésével a variscit és strengit oldhatósága nő, a kalcium-foszfátoké (az apatit, monetit és brushit) pedig csökken.

A vas-, alumínium-, kalcium-, magnézium- és foszfátionok aktivitása mellett ezeknek az ásványoknak a stabilitása természetesen függ az oldat egyéb *sajátion-*, valamint *idegenion-koncentrációjától* is. A fluorapatit stabilitását például meghatározza az is, hogy milyen ásvány, illetve vegyület (fluorit, illetve fluorflogopit) szabályozza a folyadékfázis fluorkoncentrációját. A fluorit, fluorflogopit és fluorapatit semleges—gyengén savas kémhatásnál együtt fordulhat elő, kisebb pH-értékek esetén a fluorflogopit, nagyobbaknál pedig a fluorit instabil (LINDSAY, 1979).

A foszfátásványok oldhatóságát és stabilitását a *redoxviszonyok* is befolyásolják. A közepesen redukív közegben a strengit (ferrifoszfát) kezd oldódni, de a vivianit (ferrofoszfát) kicsapódásához erősen redukív közeg kell (LINDSAY és VLEK, 1977).

Abban az esetben, amikor egy savanyú talajban az alumíniumkoncentrációt a kaolinit—kvarc rendszer, a vastartalmat pedig az úgynevezett talaj-Fe (a talajban mért ferriion aktivitása alapján feltételezett talaj $\text{Fe}(\text{OH})_3$) szabályozza, a közepestől az erősen oxidatív talajokig a strengit a stabil ásvány. A redoxpotenciál csökkenésével a magnetit stabilabb lesz és a strengit oldódása megnő. A redukció tovább növekedésével a vivianit stabilabb lesz mint a strengit.

Erősen mállott talajokban — ahol a folyadékfázis vaskoncentrációját a goethit, az alumíniumét pedig a gibbsit szabja meg — oxidatív körülmények között a variscit a stabil, amely a redukció fokozódásával *vivianit* $\text{Fe}_2^+[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ alakul át.

Az elárasztott területek talajaiban a foszfát jobban oldódik és attól függően, hogy melyik ásvány szabályozza a talajoldat Fe- és Al-koncentrációját, a strengit vagy a variscit átalakul *vivianit*-tá. Az elárasztás megszűnte után, az oxidáció következtében a vivianit oldódik, a ferroionok ferrivé alakulnak, kezdetben amorf $\text{Fe}(\text{OH})_3$ képződik, és a ferrifoszfátok kicsapódása valószínűbb lesz mint az alumínium-foszfátoké.

Szélsőségesen redukzív körülmények között az olyan különben kevésbé oldható bázisos kalcium-foszfát, mint pl. a hidroxilapatit, is oldódhat vivianit képződése közben (LINDSAY, 1979).

A talaj biológiai aktivitása is hatást gyakorol a foszfátásványok oldódására. Például, ha az apatit körül megnő a mikroorganizmusok populációja, nő a CO_2 parciális nyomása és ennek következtében az ásvány oldódása is (LINDSAY és MORENO, 1960).

Az oldott P-mennyisége a savanyú talajok meszezése során nő, maximuma általában 6,0—6,5 pH között van. A túlmeszezés azonban csökkenti az oldott foszfor mennyiségét, mivel ekkor kevésbé oldódó kalcium-foszfátok képződnek.

Műtrágyázás után a talajoldat foszforkoncentrációja jelentősen megnőhet, különösen a műtrágyaszemcsék körül, így lényeges változások történhetnek a foszforásványok stabilitásában is. E folyamatokat próbálták követni 18 hónapon keresztül hat New York állambeli savanyú kémhatású talajban monokalcium-foszfát-műtrágya adagolásával, váltakozó nedves, illetve kiszáritott körülmények között. E talajok műtrágyázás előtti P-koncentrációja a variscitell kialakuló egyensúlyi koncentrációnak felelt meg. A 220 ppm-nek megfelelő monokalcium-foszfát hozzáadása után a foszfátkoncentráció megnőtt, egy a variscitnél 10—30-szor oldhatóbb reakciótermék — feltehetően egy amorf alumínium-foszfát — oldhatóságának megfelelő szintre, majd 18 hónap után visszaesett a variscitére. A vas-foszfátok szempontjából értékelve ezt a kísérletet a műtrágyázott talaj PO_4 -koncentrációja a strengitnek megfelelő egyensúlyi koncentrációhoz közeli érték, ami másfél év alatt ez alá csökkent, arra utalva, hogy a végső reakciótermék kevésbé oldható mint a strengit (LINDSAY, 1979).

A magnézium-foszfátok a műtrágyázott talajokban képződő reakciótermékként fordulnak elő, később elbomlanak és helyettük stabilabb foszfátvegyületek és -ásványok képződnek. Oldhatóságuk jóval nagyobb mint a kalcium-foszfátoké.

A kálium- és ammóniumműtrágyák hatására a talajokban NH_4 - és K-taranakit képződhet. A nagyobb ionkoncentrációknál ezek az ásványok átmenetileg stabilabbak mint a variscit, később az NH_4 - és K-koncentráció csökkenésével ismét a variscit lesz a stabil ásvány (LINDSAY, 1979).

A nyomelem-foszfátok a talajokban általában olyan kis mennyiségben találhatók, hogy nem a talajoldat foszfátkoncentrációját, hanem csak a nyomelemtartalmát befolyásolják lényegesen (LINDSAY és VLEK, 1977).

NRIAGU (1976) összegzése szerint szupergén körülmények között jellemző koncentrációnál, a savanyú—semleges kémhatású tartományban a piromorfit: $\text{Pb}_5[(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$, a legstabilabb ólom-foszfát ásvány. Az ólomtartalom csökkenése a hinsdalit: $\text{PbAl}_3[(\text{PO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{SO}_4]$, corkit: $\text{PbFe}_3^+[(\text{OH})_6 \cdot \text{PO}_4 \cdot \text{SO}_4]$, és a plumbogummit: $\text{PbAl}_3[(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ képződésének kedvez, amelyek közül a corkit és a hinsdalit a kis P-koncentrációjú, lúgos kémhatású közegre jellemző. A lúgos kémhatású folyadékfázis a plumbogummit képződését is elősegíti, ha megfelelően nagy az alumíniumkoncentráció is.

A réz-foszfátok között savanyú kémhatású oldatokban a libetenit: $\text{Cu}_2[(\text{OH}) \cdot \text{PO}_4]$, niszonit: $\text{CuMg}[(\text{PO}_4)(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, és tagilit: $\text{Cu}_2[(\text{OH})\text{PO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ fordulhat elő, lúgos közegben inkább a cornetit: $\text{Cu}_3[(\text{PO}_4)(\text{OH})_3]$, pseudomalachit: $\text{Cu}_5[(\text{OH})_2\text{PO}_4]_2$, és veszelyit: $(\text{Cu,Zn})_3[(\text{OH})_3\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, megjelenésével lehet számolni. Nagyobb alumíniumkoncentráció szükséges a türkiz: $\text{CuAl}_6[(\text{OH})_2\text{PO}_4]_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ keletkezéséhez és a tsumebit: $\text{Pb}_2\text{Cu}[(\text{OH})_3\text{PO}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ képződése is csak nagyobb alumíniumkoncentrációjú közegben végbemenő rézásványok mállásánál valószínű.

A cink-foszfát ásványok között a hopeit: $\text{Zn}_3[(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, a foszfofillit: $\text{Zn}_2\text{Fe}^{2+}[(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, és a scholzit: $\text{CaZn}_2[(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ stabilitási mezője nagy a többihez viszonyítva. A hopeit kissé stabilabb mint a foszfofillit, de kevésbé stabil mint a scholzit. Lúgos közegben a hopeit átalakulhat cinkpiromorfitfá (nagy P-koncentrációnál), tarbutitté: $\text{Zn}_2[(\text{PO}_4)(\text{OH})]$ vagy spencerit: $\text{Zn}_4[(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

A foszfátásványok előfordulása a talajokban

Áttekintve az alapvető talajkémiai munkáknak a foszforásványok talajokban való előfordulását tárgyaló részét egyre teljesebb kép alakul ki. JACKSON (1964) a járulékos ásványok között a foszforásványok közül csak az apatitot említette meg, amely elsősorban kevésbé mállott talajképző kőzeten kialakult talajokban várható. MARSHALL (1964) az apatit mellett utalt a monacitra és a ritkaföld-foszfátokra is, valamint az apatitnál elkülönítette a fluor- és hidroxilapatitot. BROWN és munkatársai (1978) az apatit mellett a plumbogummit csoport ásványainak előfordulását is jelezték, míg NOVOZAMSKY és BECK (1976) az előzők mellett a strengit, a variscit, illetve a vivianitot hívta fel a figyelmet.

Az alumínium-foszfát ásványok közül a *wavellit*et differenciáltermikus elemzéssel és röntgendiffrakciós vizsgálatokkal 4–7%-nyi mennyiségben mutatták ki floridai vályogos finomhomok talaj agyagfrakciójából. Ezt az ásványt DYAL (1953) elsődleges eredetűnek tartotta, amely a Hawthorne formáció szürke foszfátos homokjából és az abban előforduló zöld és szürke fullerföldben lévő csillám és kaolinit bomlásakor felszabaduló alumínium és a foszfát kölcsönhatásával képződött.

A *variscit* előfordulására a talajokban csak közvetve, oldhatóságának és a talajoldat foszforkoncentrációjának összehasonlítása alapján következtettek (CHAKRAVARTI és TALIBUDEEN, 1962; valamint CLARK és PEECH, 1955).

A *plumbogummit* csoport általános képlete $XAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$, ahol a plumbogummit ásványnál $X = Pb$, a *crandallit*nál $X = Ca$, a *goyazit*nál $X = Sr$, a *gorceixit*nél $X = Ba$ és a *florencit*nél $X = Ce$ és egyéb ritkaföldelemek (CAMPBELL et al., 1972). E csoport ásványai a talajokban szelektív oldási módszerekkel dúsíthatók, és ezután röntgendiffrakcióval határozhatók meg. Így mutatták ki a plumbogummit csoport ásványait ausztráliai váz; rendzina; sárga, barna, laterites podzol; barna-, vörös-, sárgaföld, szology talajból; lateritből; terra rossából; vörös és vörössárga ferralsolból; crandallitot pedig Cook-, Karácsony- és Bermuda-szigeteki talajokból (FIEDES és munkatársai, SCHROO, TRUEMAN, RUHE és munkatársai, cit. NORRISH, 1968).

Ezek az ásványok tehát széles földrajzi elterjedésben, eltérő éghajlati viszonyok között és talajképző kőzeteken alakultak ki, különböző mállottságú és szabad vasoxid-tartalmú talajokon. Úgy vélik, hogy a foszfátásványok a mállás és a talajképződés alatt keletkeznek, mivel kis szemcseméretű, hidratált ásványok és a talajképző kőzetben nem voltak jelen (NORRISH, 1968). A plumbogummit csoport ásványait megtalálták indiai alluviális talajokban és vertisolokban is (SARMA és KRISHNA-MURTI, 1969/1970). A hivatkozott munkák hangsúlyozták, hogy ezek igen kevésbé oldható ásványok, és így a foszfátásványok kémiai mállásának végső szakaszát jelzik. Az ásványcsoporton belül az oldódás a X-kation következő sorrendje szerint nő $Ba < Sr < Ca$ (FRONDELL, cit. NRIAGU, 1976).

CAMPBELL és munkatársai (1972) pedig új-zélandi grániton kialakult erősen mállott és kilúgzott talajból mutatták ki a plumbogummit csoport ásványait. A fenti vizsgálatokkal kapcsolatban KATO és RADOSLOVICH (1968) a goyazit kristályszerkezetének leírásának pontosítását végezték el a woodhouseitével összehasonlítva.

Alumínium-foszfát ásványokat (crandallitot, gorceixit, variscit és wavellit) földfelszíni nyomáson és hőmérsékleten IGNATOVA és munkatársai (1965) szintetizáltak.

A foszforműtrágyával ellátott savanyú talajokban a foszforkoncentráció nagyobb, mint ez a variscit oldhatósági szorzatából következik. Ez arra utal, hogy a műtrágyázás során képződő első reakciótermék a variscitnél sokkal oldhatóbb foszforvegyület, ami később variscittá alakul át.

Savanyú talajokban a műtrágyázás során képződő foszfátvegyületeknél feltételezték, hogy a variscit strengitté kristályosodik át. HSU (1982) variscitszintézis-kísérletei arra utaltak, hogy ez az ásvány kis pH-értékeknél és nagy alumínium- és foszfátkoncentrációnál képződik,

olyan szűk tartományban, amely az előző feltételezést kevésbé teszi valószínűvé. A szintézis során a paraméterek szélesebb tartományában amorf alumínium-foszfát képződik. VEITH és SPOSITO (1977) nátrium o-foszfát és alumínium-oxid, oxihidroxid és amorf alumínium-szilikátok reakciója eredményeképp variscitell és *montebrasit*tal ($\text{LiAl}[\text{OH} \cdot \text{PO}_4]$) megegyező összetételű amorf alumínium-foszfátokat állítottak elő.

A foszforműtrágyák talajásványokra gyakorolt hatásának jobb megismerésére KITTRICK és JACKSON (1955) 4,3 és 7 pH-jú 1 M K- és Na-foszfát-oldatot adott vas-oxidhoz és alumínium-hidroxidhoz. Az elektronmikroszkóppal a vas-oxid-szemcséken 0,1—0,5 μm -os hexagonális és rombos vas-foszfát-kristályokat, míg az alumínium-hidroxid filmen 0,02—0,8 μm -es hexagonális alumínium-foszfát-kristályokat figyeltek meg. Ezek az új foszfátásványok az előző ásvány rovására keletkeztek, ami alapján a szerzők egy gyors oldási-kicsapódási mechanizmust tételtek fel.

Az alumínium-vas-foszfát ásványok közül *cacoxenit*et $\text{AlFe}_{24}^{3+}\text{O}_6(\text{OH})_{12}(\text{PO}_4)_{17}(\text{H}_2\text{O})_{24} \cdot 51 \text{H}_2\text{O}$ ferrogínus talajokból mutattak ki (MOORE és SHEN, 1983).

A vas-foszfátokat tekintve *vivianit*ot elárasztott és eltemetett alluviumokban, valamint lengyelországi és jugoszláviai tözegtalajokban (DUDLEY, illetve OKRUSZKO, valamint BOGDANOVIC és munkatársai, cit. BLACK, 1968), illetve oregoni tözeges láptalajban határoztak meg (J. E. DAWSON személyes közlése, cit. BLACK, 1968).

A *strengit* jelenlétére csak közvetve következtettek annak alapján, hogy a talajoldat foszforkoncentrációja abban a tartományban volt, amely a *strengit* oldhatóságához esik közel (CHAKRAVARTI és TALIBUDEEN, 1962).

A talajokban levő *apatit* $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})]$ kimutatására a közvetett, a talajoldat-koncentráció és az ásvány oldhatóságának megfelelő koncentráció értékeinek összevetése mellett, a közvetlen meghatározási lehetőségekkel is gyakran éltek. Így kelet-thüringiai barna erdőtalajokban, faherde és podzolokban (ROTSCHÉ, 1973, 1974), Göttingen környéki barna erdőtalajokban (HUFFMANN, 1954), valamint pennsylvaniai Hagerstown (JEFFRIES és WHITE, 1940) és illinoisi Hosmer iszapos vályogtalajban (GROSSMAN et al., 1959) nehézásvány-vizsgálatokkal; nebraskai brunizem, gesztenyebarna, és regosol talajokban mikrokémiai reakcióval (SHIPP és MATELSKI, 1960); nebraskai csernozjom, gesztenyebarna és szolonyec talajokban szelektív kioldással (ALLAWAY és RHOADES, 1951), valamint elektronmikropróba elemzéssel (QUERESHI et al., 1969; SAWHNEY, 1973) határozták meg. A Santa Fe-szigeteken (Galapagos szigetek) bazalt kolloviumon kialakult talaj A_1 -szintjében pásztázó elektronmikroszkóppal és mikroszondával foszfát kiválást figyeltek meg, amelynek összetétele a karbonát-apatit-hoz állt közel és szennyezésként Si-ot, Al-ot és Mg-ot tartalmazott. Eredetét tekintve feltehetően mállott guanótöredék (MORRAS, cit. BISDOM, 1980).

Az *apatit* a kőzetek között képződik üledékekben is, aminek modellezésére számos szintézist végeztek. Ezek tanulságai értelmezhetők a talajokra is.

SIMPSON (1964) nátrium- és kálium-foszfát-oldatokat reagáltatott kalcit-tal (0,3 M koncentrációban). A kalcit-kálium-foszfát reakciónál pH=8,2-nél, illetve ezen érték felett 1—2 μm -es *apatit*kristályok keletkeztek; 7,2-nél gélyszerű, később *apatit*tá kristályosítható anyag képződött, 6,1-nél pedig megjelent a *brushit* is. Amikor kalcitot nátrium-foszfáttal reagáltatott, pH=7,4-nél 1—2 μm -es *apatit*kristályok keletkeztek, 6,8-nál gélyszerű *apatit*tá kristályosítható anyag, 4,5 és 6,2 pH-értékek között pedig *brushit* képződött. Megállapította azt is, hogy a kalcit és a nátrium-foszfát reakciójával előállított *apatit* kétszer annyi CO_2 -t és ötször annyi alkáliát tartalmazott mint a kalcit—kálium-foszfát egymásra hatásával képződő. Ezeken belül a leglúgosabb oldatban keletkezett *apatit*ban volt a legnagyobb a CO_2 -tartalom (5,6%), és az oldat pH-értékének csökkenésével egyre kisebb lett az *apatit* alkáli- és CO_2 -tartalma. Ezt a $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ és $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ kettős behelyettesítéssel magyarázta. A $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ behelyettesítés gyakoribb mint a $\text{K}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$, a nátrium- és kalciumionok hasonló ionmérete miatt.

Az alkálifémek és alkáliföldfémek földkéregben és talajokban gyakran előforduló eleme a magnézium. Az apatit szintézisének a szilárdfázisban előforduló magnézium gátolja az apatit képződését. Ezt bizonyították azok a kísérletek, amelyekben dolomitot 0,3 M nátrium-foszfát-oldattal reagáltattak pH = 8-nál (amikor is 10 hónap alatt nem képződött apatit), míg kálium-foszfát-oldat esetében kálium-magnézium-foszfát keletkezett (SIMPSON, 1966). Amikor kalcitot reagáltattak a foszfátoldatokkal apatit, míg a kalcit—dolomit keverékek és nátrium-foszfát-oldat esetében apatit és okta-kalcium-foszfát képződött, a kálium-foszfát esetében pedig apatit. Nagy magnéziumtartalmú (14% MgCO_3 felett) biogén kalcit esetében 0,2 M kálium-foszfát-oldatban 8,8 pH-értéknél, és nátrium-foszfát-oldat esetében pH = 8,7-nél apatit keletkezett.

Az apatit képződését a folyadékfázisban lévő magnézium is gátolja, ahogy azt NATHAN és LUCAS (1976) észlelte az apatit tengervízben történő közvetlen kicsapódásánál.

Természetesen a CaCO_3 és a foszfátoldatok kölcsönhatásakor az apatiton kívül más foszfátvegyületek is képződhetnek. FREEMAN és ROWELL (1981) 0—500 $\mu\text{g P/ml KH}_2\text{PO}_4$ -oldat reakciója esetében pásztázó elektronmikroszkóppal a kalcit felületén félgömb alakú, korallszerű kicsapódásokat — feltételezésük szerint a dikalcium-foszfát, ami lassan okta-kalcium-foszfáttá alakult — figyeltek meg.

Az apatit más kalciumtartalmú ásványok és foszforoldatok reakciójával is előállítható, így pl. gipszből 0,01 M nátrium-foszfáttal, pH = 7,5 felett (NATHAN és LUCAS, 1972).

Az apatit képződésénél átmeneti fázisként amorf anyag is előfordulhat. EANES és munkatársai (1965) hidroxilapatit előállítására 0,250 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -oldatot vegyített 0,750 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - vagy $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -oldattal (pH = 10,5 értéknél 25 °C-on zárt rendszerben). E folyamatnál 3 szakaszt különböztettek meg:

1. Röntgenamorf kalcium-foszfát képződése;

2. Kristályos apatit megjelenése, az amorf fázis eltűnése;

3. Az átalakulás teljessé válása. A kristályosság fokozódott, az átlag szemcseméret nőtt, a kisebb, jobban oldódó szemcsék oldódtak és ezek rovására a nagyobb, kevésbé oldható szemcsék nőttek.

Az apatit képletét $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ formába írva X helyén F^- , Cl^- , $(\text{OH})^-$, CO_3^{2-} -ionok fordulhatnak elő.

A legfontosabb apatittelepek 110 mintáját megvizsgálva, McCLELLAN és LEHR (1969) arra a megállapításra jutottak, hogy a fluorapatit magmás és metamorf képződésnél jellemző, míg az üledékes lelőhelyek apatitjainál CO_3^{2-} , illetve $\text{CO}_3^{2-}\text{-F}^-$ -behelyettesítést határoztak meg, az $(\text{OH})^-$ és Cl^- -behelyettesítésű apatitot pedig aránylag ritkának tartják. A $\text{CO}_3^{2-}\text{-F}^-$ -ionok a PO_4^{3-} helyére épülnek be, és a F^- az előző PO_4^{3-} -gyök betöltetlen oxigén pozícióját foglalja el (BORNEMAN és munkatársai, cit. McCLELLAN és LEHR, 1969).

TRUEMAN (1966) a Karácsony-szigeteki foszfáttelepek apatitjainak vizsgálata alapján $(\text{CO}_3, \text{F})^{3-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$, illetve $2(\text{CO}_3, \text{F})^{3-} \rightarrow 3(\text{PO}_4^{3-})$ behelyettesítéseket tételezett fel.

A fluor beépülése az apatit kristályrácsába tehát nemcsak egyszerű $\text{F}^- \rightarrow (\text{OH})^-$ behelyettesítés (SIMPSON, 1968). Az ilyen szintetizált apatitoknál nemcsak a fluortartalom volt nagyobb az ideális összetételből számíthatónál, hanem a víztartalom is.

Az apatitban a kalcium helyére alumínium-, kálium, lítium-, nátrium-, vas- és titánium-behelyettesítéseket is kimutattak (TRUEMAN, 1966).

A talajban a kőzetből származó apatitoknál a fluor-, és a karbonáttartalmú apatit, míg a talajban képződőnél a karbonátapatit előfordulása várható. LARSEN (1967) szerint azonban nincs arra semmi ok, hogy a hidroxilapatiton kívül más kalcium-foszfát ásvány jelenlétét feltételezzék a talajokban.

Monacitot: CePO_4 nehézásvány-vizsgálatokkal a kelet-thüringiai barna erdő-, faherde, és podzol talajokból (ROTSCHKE, 1973, 1974) és ausztráliai vörösbarna-földekből (CHITTLEBOROUGH és OADES, 1980) xenotimmet: $\text{Y}[\text{PO}_4]$ együtt pedig elektronpróba mikroanalízissel barnaföldek iszapfrakciójából (QUERESHY et al., 1969, 1978) mutatták ki.

Az említetteken kívül ARVIEU (1969) még a *barrandit*: $(\text{Al}, \text{Fe})[\text{PO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a *bobierit*: $\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a *dufrenit*: $\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}_3^{3+}[(\text{OH})_3\text{PO}_4]_4$, a *minyulit*: $\text{KAl}_2[(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{F})] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, a *newberryt*: $\text{MgH}[\text{PO}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a *struvit*: $\text{NH}_4\text{Mg}[\text{PO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ és a *whitlockit*: $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ előfordulásával számol a talajokban.

A foszfátásványok oldódása, mállása

A foszfátásványok oldhatóságáról összegeztem néhány tájékoztató adatot az 1. táblázatban. A növények számára felvehető foszfor mennyiségére következtetni, a foszforásványok oldódásáról rendelkezésre álló adatok mellett, közvetlenül a tenyészedény-kísérletekből lehet. TAYLOR és munkatársai (1963) K- és a NH_4 -taranakit, amorf és kristályos alumínium-foszfátokat (variscitot) adtak savanyú, majd meszezett finom homokos vályog- és meszes finomhomok talajhoz. Jelzőnövényként Funks 706 hibrid kukoricát alkalmaztak. A savanyú talajnál a K-taranakit volt a leghatékonyabb, az NH_4 -taranakit kevésbé jó, az amorf alumínium-foszfát pedig közepes P-forrás volt a növények számára, a variscit viszont nem volt hatékony. A meszes talajoknál az amorf alumínium-foszfát, a variscit és mindkét taranakit a monokalcium-foszfáttal egyenértékű volt. Kvarchomok kultúrában szintetizált strengitet, variscitet, illetve kolloidális vas- és alumínium-foszfátokat adva szudáni fű jelzőnövény esetén

1. táblázat

Néhány, a talajban előforduló foszfátásvány oldhatósága

Ásvány	Oldhatósági szorzat	Hivatkozás	Dithionit-citrát pufferben oldható	NaOH-ban oldható	HCl-ben oldható	Maradék
			P az összes %-ában**			
Fluorapatit	$4 \cdot 10^{-119}$	LINDSAY és MORENO (1960)	1,1	0,1	91,9	6,8
Frankolit		LINDSAY és MORENO (1960)	7,8	36,0	47,4	2,3
Hidroxilapatit	$2 \cdot 10^{-114}$		4,0	0,1	95,8	0
Klórapatit						
Bobierrit	$6,3 \cdot 10^{-26}$	TAYLOR et al.*				
Brushit	$2,77 \cdot 10^{-7}$	MORENO et al.*				
Crandallit			2,4	12,4	17,7	66,7
Monacit			1,5	0,2	3,2	95,3
Monetit	$2,16 \cdot 10^{-7}$	FARR*				
Newberryit	$1,5 \cdot 10^{-6}$	TAYLOR et al.*				
Strengit	$10^{-34} - 8 \cdot 10^{-36}$	CHANG és JACKSON*				
Struvit	$7,1 \cdot 10^{-14}$	TAYLOR et al.*				
K-taranakit	$2 \cdot 10^{-179}$	TAYLOR és GURREY*				
NH ₄ -taranakit	$3,6 \cdot 10^{-176}$		92,8	2,7	0,3	4,2
Variscit	$3,2 \cdot 10^{-31}$	LINDSAY et al. (1959)	6,2	87,7	1,2	3,4
Vivianit	10^{-36}	NOVOZAMSKY és BEEK (1976)	99,3	0,2	0,5	0
Whitlockit	$3 \cdot 10^{-33}$	HOLT et al.*				
Xenotim			1,0	0,2	1,5	97,4

* cit. ARVIEU, 1969; ** WILLIAMS és munkatársai, 1980.

JUO és ELLIS (1968) azt tapasztalták, hogy a foszfor felvehetősége a következő sorrend szerint nő: strengit < variscit < kolloidális vas- és alumínium-foszfatok.

BACHE (1963) azt tapasztalta, hogy savanyú kémhatásnál ($\text{pH} < 3,1$) a *variscit* oldódása során elérheti az egyensúlyi állapotot. E tartományon belül $\text{pH} < 2$ -nél az oldódás kongruens, míg 2 és 3,1 között inkongruens (a pH érték csökkenésével a pAl érték meredekebben nő, míg a pH_2PO_4 kevésbé változik). $\text{pH} > 3,1$ értéknél a pK_s nagyjából lineárisan csökken. Hidrolízisekor az $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ egyenlet alapján az egyik reakciótermék gyakorlatilag oldhatatlan, ami az ásvány felületén védőréteget alkot és gátolja az oldódást.

A szintetizált *variscit* oldhatósági szorzatát LINDSAY és munkatársai (1959) határozták meg: $\text{pK}_{25^\circ\text{C}} = 30,5$.

Különböző kémhatású ($\text{pH} < 4$) és 0,10 ionerősségű NaCl -oldatban vizsgálta BACHE (1963) a *strengit* oldhatóságát. Az oldhatósági szorzat a pH -érték csökkenésével meredeken és lineárisan nőtt, míg a $\text{pH} < 1,4$ -nél állandó értéket vett fel (egyensúlyi állapot, kongruens oldódás). A növekvő pH -val a pFe -érték erősen nőtt, ugyanakkor a pH_2PO_4 gyengén csökkent (inkongruens oldódás). A *strengit* hidrolízisét a következő egyenlettel írták le: $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOOH} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$, ahol a nagyobb pH -értéknél képződő, kevésbé oldódó reakciótermék védőréteget képezett, ami a reakciót lassítja.

MCLAUGHLIN és SYERS (1978) is rámutattak arra, hogy a ferrifoszfatál érintkezéssel oldatban $\text{pH} = 1,5$ -nél a Fe/P arány körülbelül ekvimoláris volt, a $\text{pH} = 6$ oldatban a foszforkoncentráció kisebb volt, a vas pedig nem volt kimutatható mennyiségben ($< 0,5 \mu\text{mol}^{-1}$). Mindkét pH -értéknél az oldott foszfor mennyisége kolloidális ferrifoszfat —metastrengit—strengit sorrendben csökkent, a növekvő kristályosságának és a csökkenő fajlagos felületnek megfelelően. Adataik arra utaltak, hogy a ferrifoszfat felületén egy Fe -gél képződött, amely gátolta az oldódásukat.

A *strengit* oldódását vizsgálva az oldat kémhatása mellett PATRICK és munkatársai (1973) a redoxértékek változását is figyelembe vették, hogy a folyamatot anaerob viszonyok között vízzel telített üledékekben és vízzel borított talajokban is értelmezni tudják. Erősen redukzív körülmények között az oldat savasodása jelentősen fokozta a *strengit* oldódását, a nagyobb redoxpotenciál-értékeknél azonban a kémhatás változásának hatása jóval kisebb volt. Az állandó pH -érték mellett a redoxpotenciál csökkenése növelte a *strengit* oldódását — legnagyobb mértékben a legkisebb pH -értéknél. A kémhatás és a redoxviszonyok együttes hatását értékelve, a *strengit* oldódása lúgos, oxidatív közegben ($\text{pH} = 8$, redoxpotenciál = + 300 mV) nem volt kimutatható: savas, redukzív körülmények között ($\text{pH} = 5$ redoxpotenciál = − 250 mV) jelentős volt.

A hidroxilapatit oldódása nem kongruens. Akkor lesz kongruens, ha beáll az egyensúly és az oldatban a Ca/P arány eléri az 1,67 határértéket, az apatitfelület összetételének megfelelően. Ez azonban nem feltétlenül egyezik meg az ásvány átlagösszetételével, és a közeg pH -jától függ.

BELL és MIKA (1979) hidroxilapatittal végzett izotóphígítási mérései azt mutatták, hogy a felületen a Ca/P arány változik a folyadékfázis kémhatásától, valamint más tényezőktől függően, és eltér az ideális összetételnek megfelelő aránytól.

A rendelkezésre álló szakirodalmi adatokat már LARSEN (1967) összefoglalta. Ő ugyancsak arra a következtetésre jutott, hogy a hidroxilapatitok oldódását felületi tulajdonságaik szabják meg, ahol is több felületi komplex képződését tételezték fel.

A karbonát beépülése az apatitbe csökkenti a kötés erősségét, befolyásolja a kristályalakot, amely a tús megjelenéssel szemben izometrikusabb formákban jelentkezik, limitálja méretét, és így a fajlagos felületnövekedés eredményeképpen oldhatósága és az oldódás sebessége is nő (LEGEROS et al., 1967).

Az apatit igen gyakran fordul elő zárványként más ásványokban. Amint SYERS és munkatársai (1967) is felismerték, a zárványként előforduló apatit mennyisége és a bezáró

ásvány milyensége (az, hogy a mállásnak ellenálló ilmenitben, kvarcban és magnetitben, vagy a jól hasadó hiperszténben és plagioklászban van-e) befolyásolja a foszfor oldódását és felvehetőségét a növények számára.

Különböző kémhatású oldatokban vizsgálva az apatit oldódását NICKEL (1973) megerősítette azokat az állításokat, hogy ez az ásvány lúgos oldatokban majdnem teljesen oldhatatlan, míg savasban erőteljesen oldódik, és a kongruens oldódást pH=1 alatt éri el.

CHANG és JACKSON (1957) a foszforfrakcionálási-eljárás kidolgozásakor a módszert szintetizált alumínium- és vas-foszfáton, illetve kalcium-foszfátok esetében floridai apatiton ellenőrizték. Utóbbi a 0,5 N H₂SO₄-ban 20 mg/50 ml koncentrációban 100%-ig oldódott, ezzel szemben az alumínium- és vas-foszfátok kioldására alkalmazott semleges 0,5 N NH₄F-ben 0,9%-ban, illetve csak nyomokban.

A mállással szembeni ellenállóképességet tekintve a JACKSON és SHERMAN (1953) által, az agyagfrakcióra megadott 13 mállási fokozat közül az apatit a második szakaszba, az igen mállékony ásványok közé tartozik. GRAHAM (cit. BREWER 1964) is a legmállékonyabb ásványok közé sorolja, míg PETTJOHN, valamint SMITHSON (cit. BREWER, 1964) szerint a mállásnak inkább ellenálló ásványok közé tartozik.

Az apatit mállását többek között a szenegáli-mauritániai medence kréta-tercier-korú foszfátartalmú üledékeiben is tanulmányozták. Itt a legmélyebb szintben lévő fluorkarbonápatit felfelé haladva millesitbe, a millesit crandallitba, a crandallit pedig wavellitbe megy át (NRIAGU, 1976).

A foszfátásványok oldhatóságából következően a nagyobb oldhatóságú apatit a fiatal, mállatlan talajokra, a kis oldhatóságú plumbogummit csoport ásványai pedig az erősen mállott talajokra jellemzőek (NORRISH, 1968).

HASEMAN és MARSHALL (cit. MARSHALL, 1964) is úgy vélik, hogy az apatit a különböző talajszintek között a mállás intenzitásában lévő különbségeket is jól tükrözi.

Az apatit és az agyagásványok kölcsönhatása az előbbi mállását a következőképpen gyorsíthatja meg (MARSHALL, 1964):

Ca-foszfát + H-agyag → Ca-agyag + foszforsav,
illetve

Ca-foszfát + K-kolloid → Ca-kolloid + K-foszfát,

ha a kalcium nagyobb energiával kötődik a kolloidhoz, mint a kálium.

A foszfátvegyületekből, azok talajban lévő mennyiségéből és eloszlásából a mállás fokára is következtettek (SMECK, 1973).

A foszfátásványoknak a mállásban játszott szerepének értékelésekor oldódásukon, bomlásukon kívül a más ásványokkal való kölcsönhatásukkal és azok mállásának befolyásolásával is számolni kell.

A foszfátok az agyagásványok között az illit relatív felhalmozódását okozhatják. Az Atlanti-óceán partmenti síkságain és a Csendes-óceán foszfátüledékeinél WEAVER és WAMPLER (1972) azt tapasztalták, hogy a foszfáthomok alapanyagában több az agyagásvány (montmorillonit, attapulgit, illetve illit és kaolinit). A foszfátkavicsok és -szemcsék savban oldhatatlan maradékában viszont az agyagásványok közül csak az illit fordult elő, amely nagyrésztben törmelékes, csak elenyésző mennyiségben autigén, és kizárólagos előfordulást a többi agyagásvány foszfátok hatására történő lebontásával magyarázzák.

Azt a megfigyelést, hogy a foszfátok az agyagásványok lebontódását is okozhatják a talajban, energiadiszipatív röntgenfluoreszcenciás elemzéssel kombinált pásztázó elektronmikroszkóppal is bizonyították, amikor is DAVEY és SHAYAN (1980) New South Wales-i chromic luvisolhoz monokalcium-foszfát-monohidrát-szemcséket adva vizsgálta a műtrágyaszemcse és talaj kölcsönhatását.

A különböző foszforformák és a talajfejlődés között is mutattak ki kapcsolatot többek között új-zélandi bazalton kialakult talajfejlődési sor tagjainál, amely a sekély váztalajoktól a

latosolig terjedt (WILLIAMS és WALKER, 1969/a) és ahol az apatithoz kötött foszfáttartalom a talajfejlődés előrehaladtával csökkent (WILLIAMS és WALKER, 1969/b).

A talajokban előforduló foszfátásványokkal még egy ilyen érintőlegesen foglalkozó szemleanyag is bizonyítja, hogy e témában számos, nem közismert, lényeges megállapítás született az utóbbi években.

Irodalom

- ALLAWAY, W. H. & RHOADES, H. F., 1951. Forms and distribution of phosphorus in the horizons of some Nebraska soils in relation to profile development. *Soil Sci.* **72**, 119—128.
- ARVIEU, J. C., 1969. Les minéraux phosphatés du sol. *Bull. Ass. franç. Ét. Sol.* (4), 5—16.
- BACHE, B. W., 1963. Aluminium and iron phosphate studies relating to soil. I. Solution and hydrolysis of variscite and strengite. *J. Soil Sci.* **14**, 113—123.
- BELL, L. C. & MIKA, H., 1979. The pH dependence of the surface concentrations of calcium and phosphorus on hydroxyapatite in aqueous solutions. *J. Soil Sci.* **30**, 247—258.
- BISDOM, E. B. A., 1980. A review of the application of submicroscopic techniques in soil micromorphology. I. Transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscope (SEM). In: *Submicroscopy of Soils and Weathered Rocks. First Workshop of the International Working Group on Submicroscopy of Undisturbed Soil Materials (IWGSUSM)*. (Ed.: BISDOM, E. B. A.). 67—116. PUDOC. Wageningen.
- BLACK, C. A., 1968. *Soil-plant relationships*. 2nd ed. J. Wiley & Sons, Inc. New York—London—Sydney.
- BREWER, R., 1964. *Fabric and mineral analysis of soils*. J. Wiley & Sons, Inc. New York—London—Sydney.
- BROWN, G. et al., 1978. The structures and chemistry of soil clay minerals. In: *The chemistry of soil constituents*. (Eds.: GREENLAND, D. J. & HAYES, M. H. B.). 29—178. Wiley-Interscience Publ. John Wiley & Sons. Chichester—New York—Brisbane—Toronto.
- CAMPBELL, A. S., ADAMS, J. A. & HOWARTH, D. T., 1972. Some problems encountered in the identification of plumbogummite minerals in soils. *Clay Miner.* **9**, 415—423.
- CHAKRAVARTI, S. N. & TALIBUDEEN, O., 1962. Phosphate equilibria in acid soils. *J. Soil Sci.* **13**, 231—240.
- CHANG, S. C. & JACKSON, M. L., 1957. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.* **84**, 133—144.
- CHITTLEBOROUGH, D. J. & OADES, J. M., 1980. The development of a red-brown earth. II. Uniformity of parent material. *Aust. J. Soil Res.* **18**, 375—382.
- CLARK, J. S. & PEECH, M., 1955. Solubility criteria for the existence of calcium and aluminium phosphates in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **19**, 171—174.
- DAVEY, B. G. & SHAYAN, A., 1980. Reactions between monocalcium phosphate monohydrate and a Chromic Luvisol: I. The morphology of reaction products. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**, 474—477.
- DYAL, R. S., 1953. Mica leptyls and wavellite content of clay fraction from Gainesville loamy fine sand of Florida. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **17**, 55—58.
- EANES, E. D., GILLESSEN, I. H. & POSNER, A. S., 1965. Intermediate states in the precipitation of hydroxyapatite. *Nature*. **208**, 365—367. 1965.
- FREEMAN, J. S. & ROWELL, D. L., 1981. The adsorption and precipitation of phosphate onto calcite. *J. Soil Sci.* **32**, 75—84.
- GROSSMAN, R. G. et al., 1959. Fragipan soils of Illinois: II. Mineralogy in reference to parent material uniformity of Hosmer silt loam. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **23**, 70—75.
- HSU, P. H., 1982. Crystallization of variscite at room temperature. *Soil Sci.* **133**, 305—313.
- HUFFMANN, H., 1954. Mineralogische Untersuchungen an fünf Bodenprofilen über Basalt, Muschelkalk und Buntsandstein. Heidelberg. *Beitr. Min. & Petr.* **4**, 67—88.
- IGNATOVA, L. I., KARPOVA, L. N. & ZSIL'COVA, I. G., 1965. Szintéz mineralov gruppü aljumofoszfátov. *Geohimija*. (11). 1355—1362.
- JACKSON, M. L., 1964. Chemical composition of soils. In: *Chemistry of the soil*. (Ed.: BEAR, F. E.) 71—141. Oxford & IBH Publ. Co. New Delhi—Bombay—Calcutta.

- JACKSON, M. L. & SHERMAN, G. D., 1953. Chemical weathering of minerals in soils. *Advanc. Agron.* **5**, 219—318.
- JEFFRIES, C. D. & WHITE, J. W., 1940. Some mineralogical characteristics of limestone soils of different localities. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **5**, 304—308.
- JUO, A. S. R. & ELLIS, B. G., 1968. Chemical and physical properties of iron and aluminium phosphates and their relation to phosphorus availability. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **32**, 216—221.
- KATO, T. & RADOSLOVICH, E. W., 1968. Crystal structures of soil phosphates. *Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci. Adelaide*. **2**, 725—731.
- KITTRICK, J. A. & JACKSON, M. L., 1955. Rate of phosphate reaction with soil minerals and electron microscope observations on the reaction mechanism. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **19**, 292—295.
- KOCH, S. & SZTRÓKAY K. I., 1967. Ásványtan I—II. Tankönyvkiadó. Budapest.
- LARSEN, S., 1967. Soil phosphorus. *Advanc. Agron.* **19**, 151—210.
- LEGEROS, R. Z. et al., 1967. Apatite crystallites: effects of carbonate on morphology. *Science*. **155**, 1409—1411.
- LINDSAY, W. L., 1979. Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons. New York—Brisbane—Toronto.
- LINDSAY, W. L. & MORENO, E. C., 1960. Phosphate phase equilibria in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **24**, 177—182.
- LINDSAY, W. L. & VLEK, P. L. G., 1977. Phosphate minerals. In: *Minerals in soil environments*. (Eds.: DIXON, J. B. & WEED, S. B.) 639—672. Soil Sci. Soc. Amer. Madison.
- LINDSAY, W. L., PEECH, M. & CLARK, J. S., 1959. Solubility criteria for the existence of variscite in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **24**, 357—360.
- MARSHALL, C. E., 1964. The physical chemistry and mineralogy of soils. I.: Soil materials. John Wiley & Sons, Inc., New York—London—Sydney.
- MCCLELLAN, G. H. & LEHR, J. R., 1969. Crystal chemical investigation of natural apatites. *Amer. Miner.* **54**, 1374—1391.
- MCLAUGHLIN, J. R. & SYERS, J. K., 1978. Stability of ferric phosphates. *J. Soil Sci.* **29**, 499—504.
- MOORE, P. B. & SHEN, J., 1983. An X-ray structural study of caxenite, a mineral phosphate. *Nature*. **306**, 356—358.
- NATHAN, Y. & LUCAS, J., 1972. Synthèse de l'apatite à partir du gypse; application au problème de la formation des apatites carbonatées par précipitation directe. *Chem. Geol.* **9**, 99—112.
- NATHAN, Y. & LUCAS, J., 1976. Expériences sur le précipitation directe de l'apatite dans l'eau de mer: implication dans la genèse des phosphorites. *Chem. Geol.* **18**, 181—186.
- NATHAN, Y. & SASS, E., 1981. Stability relations of apatites and calcium carbonates. *Chem. Geol.* **34**, 103—111.
- NICKEL, E., 1973. Experimental dissolution of light and heavy minerals in comparison with weathering and intracrystal solution. *Contribution to Sedimentology*. **1**, 1—68.
- NORRISH, K., 1968. Some phosphate minerals of soils. *Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci. Adelaide*. **2**, 713—723.
- NOVOZAMSKY, I. & BEEK, J., 1976. Common solubility equilibria in soils. In: *Soil chemistry. A. Basic elements*. (Eds.: BOLT, G. H. & BRUGGENWERT, M. G. M.) 96—125. Elsevier. Amsterdam—Oxford—New York.
- NRIAGU, J. O., 1976. Phosphate—clay mineral relations in soils and sediments. *Can. J. Earth Sci.* **13**, 717—736.
- PATRICK, W. H., GOTOH, S. & WILLIAMS, B. G., 1973. Strengite dissolution in flooded soils and sediments. *Science*. **179**, 564—565.
- QUERESHI, R. H., JENKINS, D. A. & DAVIES, R. I., 1978. Electron probe microanalytical studies of phosphorus distribution within soil fabric. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **42**, 698—703.
- QUERESHI, R. H. et al., 1969. Application of microprobe analysis to the study of phosphorus in soils. *Nature*. **221**, 1142—1143.
- ROTSCHKE, J., 1973. Die Schwermineralzusammensetzung periglazialer Deckschichten des Thüringer Buntsandsteingebietes in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial. *Chem. d. Erde*. **32**, 259—269.
- ROTSCHKE, J., 1974. Die Leichtmineralzusammensetzung von Böden und quartären Deckenschichten auf Buntsandstein in Ostthüringen. *Arch. Acker- und Pflanzenbau u. Bodenkd.* **18**, 101—110.
- SARMA, V. A. K. & KRISHNA MURTI, G. S. R., 1969/1970. Plumbogummite minerals in Indian soils. *Geoderma*. **3**, 321—327.

- SAWHNEY, B. L., 1973. Electron microprobe analysis of phosphates in soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **37**. 658—660.
- SHIPP, R. F. & MATELSKI, R. P., 1960. A microscopic determination of apatite and a study of phosphorus in some Nebraska soil profiles. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **24**. 450—452.
- SIMPSON, D. R., 1964. The nature of alkali carbonate apatites. *Amer. Miner.* **49**. 363—376.
- SIMPSON, D. R., 1966. Effects of magnesium on the formation of apatite. *Amer. Miner.* **51**. 205—209.
- SIMPSON, D. R., 1968. Substitutions in apatite: II. Low temperature fluoride-hydroxyl apatite. *Amer. Miner.* **53**. 1953—1964.
- SMECK, N. E., 1973. Phosphorus: an indicator of pedogenetic weathering processes. *Soil Sci.* **115**. 199—206.
- SYERS, J. K. et al., 1967. The significance of apatite inclusions in soil phosphorus studies. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **31**. 752—756.
- TAYLOR, A. W. et al., 1963. Potassium and ammonium taranakites, amorphous aluminium phosphate, and variscite as sources of phosphate for plants. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **27**. 148—151.
- TRUEMAN, N. A., 1966. Substitutions for phosphate ions in apatite. *Nature*. **210**. 937—938.
- VEITH, J. A. & GARRISON SPOSITO, 1977. Reactions of aluminosilicates, aluminium hydroxides, and aluminium oxide with o-phosphate: the formation of X-ray amorphous analogs of variscite and montebasite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **41**. 870—876.
- WEAVER, C. E. & WAMPLER, J. M., 1972. The illite-phosphate association. *Geochim. cosmochim. Acta*. **36**. 1—13.
- WILLIAMS, J. D. H. & WALKER, T. W., 1969a. Fractionation of phosphate in a maturity sequence of New Zealand basaltic soil profiles: 1. *Soil Sci.* **107**. 22—30.
- WILLIAMS, J. D. H. & WALKER, T. W., 1969b. Fractionation of phosphate in a maturity sequence of New Zealand basaltic soil profiles: 2. *Soil Sci.* **107**. 213—219.
- WILLIAMS, J. D. H., MAYER, T. & NRIAGU, J. O., 1980. Extractability of phosphorus from phosphate minerals common in soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**. 462—465.

SZENDREI GÉZA

Természettudományi Múzeum
Ásvány- és Kőzettára, Budapest

Érkezett: 1986. január 27.